

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

2007-72

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

U.S. PTO
09/750416
12/27/00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年12月27日

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第371947号

出願人
Applicant(s):

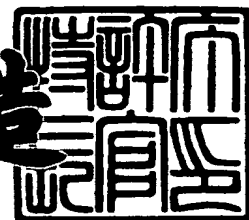
ヤマハ株式会社

#2
D.G.
6-4-01

2000年 9月22日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3076416

【書類名】 特許願

【整理番号】 J81383A1

【提出日】 平成11年12月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01J 21/06
B01J 35/00

【発明の名称】 光触媒顆粒体およびその製造方法

【請求項の数】 9

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県浜松市中沢町 1 0 番 1 号 ヤマハ株式会社内

 【氏名】 長崎 洋一

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県浜松市中沢町 1 0 番 1 号 ヤマハ株式会社内

 【氏名】 大澤 晶

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県浜松市中沢町 1 0 番 1 号 ヤマハ株式会社内

 【氏名】 山本 潤

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県浜松市中沢町 1 0 番 1 号 ヤマハ株式会社内

 【氏名】 室井 國昌

【特許出願人】

 【識別番号】 000004075

 【氏名又は名称】 ヤマハ株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100064908

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】

 【識別番号】 100089037

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 隆

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9001626

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光触媒顆粒体およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 光触媒粒子とコロイダルシリカを含む混合物を成形および乾燥してなる光触媒顆粒体であって、

前記光触媒顆粒体中の光触媒粒子含有率が、10重量%以上であることを特徴とする光触媒顆粒体。

【請求項 2】 混合物中に、充填剤が含まれていることを特徴とする請求項 1 に記載の光触媒顆粒体。

【請求項 3】 充填剤が、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸ナトリウム、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、石灰、粘度鉱物、アルミニウム塩、セラミックス、活性炭、ゼオライト、無機ウイスキー、無機繊維から選ばれる 1 種以上からなることを特徴とする請求項 2 に記載の光触媒顆粒体。

【請求項 4】 コロイダルシリカが、アモルファスシリカ 10～50重量%と、アルカリ成分 0.2重量%以下と、水からなることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の光触媒顆粒体。

【請求項 5】 最大長さが 1～10mm で、最小長さが 0.1～10mm であることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の光触媒顆粒体。

【請求項 6】 表面が凹凸形状を有することを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の光触媒顆粒体。

【請求項 7】 光触媒粒子とコロイダルシリカを含む混合物を成形し、ついで、乾燥することを特徴とする光触媒顆粒体の製造方法。

【請求項 8】 成形を、造粒機、ペレタイザー、押出成形機、射出成形機から選ばれるいずれかの成形機で行うことを特徴とする請求項 7 に記載の光触媒顆粒体の製造方法。

【請求項 9】 成形および乾燥を、600℃以下の温度で行うことを特徴とする請求項 7 または 8 に記載の光触媒顆粒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は光エネルギーを利用して有機物を分解する光触媒顆粒体およびその製造方法に関し、詳しくは光触媒粒子の持つ大きな表面積、高い光活性を維持したまま、光効率が良く、耐久性に優れ、かつ、取り扱いが容易で固形物上に固定することができる光触媒顆粒体およびその製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

光触媒反応は光エネルギーの存在下で光触媒を用いて、有機物を分解する反応である。この反応は、太陽光や蛍光灯、白熱灯等の室内照明から発せられる光に含まれる紫外線を利用して有害な有機物を分解する技術として、水や空気の浄化や建材、タイル等の建築材料への応用等広く研究されている。

【 0 0 0 3 】

光触媒としては一般に二酸化チタンが用いられ、二酸化チタンの存在下、有害有機物に紫外線を照射することによって、有機物は分解され、無害化される。二酸化チタンの原料としては二酸化チタンの微粒子や、金属チタンのアルコキシド溶液等が利用されてきた。

二酸化チタン微粒子を使用する場合には、二酸化チタン微粒子をそのまま用いる方法、バインダー等で固形物上に固定して用いる方法、塗料や水和物等に混合した後、固形物上に塗布、乾燥し、固定化して用いる方法等がある。金属チタンのアルコキシド溶液を使用する場合には、固形物上に塗布した後、乾燥、焼成して二酸化チタン薄膜を生成させて使用する、いわゆるゾルゲル法等がある。

その他、CVD法、スパッタ法等で固形物上に二酸化チタン薄膜を生成させて使用方法もある。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

二酸化チタン微粒子をそのまま用いる場合には、表面積が大きく光活性が高く、有機物の吸着性が高いという長所がある。しかしながら、微粒子であるために扱いにくく、気中や液中で使用する場合に微粒子の位置を制御することが困難で

ある。また、飛散あるいは分散した場合には、紫外線を散乱してしまい、光効率が悪いうえ、回収することも困難である。

バインダー等で固形物上に固定して使用する場合には、微粒子がバインダーに覆われたり、埋没したりしてしまうため、微粒子が、有機物や酸素、紫外線と接触する表面積が低下し、その結果、有機物の分解効率が低下してしまうという問題がある。また、有機バインダーを使用した場合には、バインダー自身が二酸化チタン微粒子で分解されるという問題が新たに生じる。

金属チタンのアルコキシド溶液から、ソルゲル法によって固形物上に薄膜を生成させて使用する場合には、固形物の形態にほとんど影響を与えず、また、わずかな隙間にも膜を形成できるという長所がある。また、600℃以下の温度で焼成することによって、光触媒活性の高いアナタース型結晶を形成できる。しかしながら、アナタース型結晶の薄膜の調製には長時間を要すうえ、調製条件の制御も困難である。さらに、薄膜であるために、二酸化チタンの微粒子に比べて有機物との接触面積が小さくなるため、分解効率が低い、耐久性が低い、有機物の吸着性が悪い等の問題がある。

【0005】

本発明は前記事情に鑑みてなされたもので、光触媒微粒子の大きな表面積、高い有機物吸着性、光活性を維持したまま、耐久性に優れ、かつ、取り扱いが容易で固形物上に固定することができる光触媒顆粒体を得ることを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明の光触媒顆粒体は、光触媒粒子とコロイダルシリカを含む混合物を成形および乾燥してなる光触媒顆粒体であって、前記光触媒顆粒体中の光触媒粒子含有率が、10重量%以上であることを特徴とする。

上記混合物中には、充填剤が含まれていることが好ましい。

上記充填剤は、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸ナトリウム、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、石灰、粘度鉱物、アルミニウム塩、セラミックス、活性炭、ゼオライト、無機ウイスキー、無機繊維から選ばれる1種以上からなることが好ましい。

上記コロイダルシリカは、アモルファスシリカ 1 0 ~ 5 0 重量%と、アルカリ成分 0 . 2 重量%以下と、水からなることが好ましい。

上記光触媒顆粒体は、最大長さが 1 ~ 1 0 m m で、最小長さが 0 . 1 ~ 1 0 m m であることが好ましい。

上記光触媒顆粒体の表面が凹凸形状を有することを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の光触媒顆粒体。

本発明の製造方法は、光触媒粒子とコロイダルシリカを含む混合物を成形し、ついで、乾燥することを特徴とする。

上記成形は、造粒機、ペレタイザー、押出成形機、射出成形機から選ばれるいずれかの成形機で行うことが好ましい。

上記成形および乾燥は、6 0 0 ℃以下の温度で行うことが好ましい。

【 0 0 0 7 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳しく説明する。

本発明で用いられる光触媒粒子は、光触媒反応を行うことができるものであれば特に制限はないが、通常、二酸化チタン、酸化亜鉛、セレン化カドミウム、ガリウムヒ素、チタン酸ストロンチウム等の公知の光触媒からなる粒子であり、好ましくは二酸化チタン粒子である。さらに好ましくは平均粒径が 3 0 0 n m 以下であり、粒度分布が 3 ~ 5 0 0 n m の光触媒粒子である。このような平均粒径および粒度分布を示す光触媒粒子は、表面積が大きく光活性が高いため好ましい。

【 0 0 0 8 】

本発明で用いられるコロイダルシリカは、バインダーとして作用するものである。コロイダルシリカは、アモルファスシリカのコロイド粒子が水溶液中に安定に分散しているものであり、乾燥することによって、このコロイド粒子の凝集結合力が作用して、シリカの 3 次元長鎖状網目構造となる。このようなコロイダルシリカをバインダーとして使用してすると、シリカの 3 次元長鎖状網目構造の隙間に光触媒微粒子が挟み込まれた状態で保持され、光触媒粒子と、分解対象物質である有機物、紫外線、酸素との接触を阻害せずに顆粒体状に成形できる。また、光触媒粒子の表面積や光活性も高く維持できる。さらに、得られた光触媒顆粒

体は、機械的強度や耐久性にも優れたものとなる。

【0009】

コロイダルシリカとしては、特に制限はないが、アモルファスシリカの含有率が、10～50重量%であるものが好ましい。アモルファスシリカの含有率が10重量%未満のコロイダルシリカを使用すると、得られた光触媒顆粒体の機械的強度が不十分となる場合がある。一方、50重量%以上のコロイダルシリカは、アモルファスシリカの含有率が大きすぎて、安定な分散状態が維持できず、使用に適さない場合がある。また、アモルファスシリカの粒径は30～50nm程度が好ましい。粒径が10nm未満では、顆粒体の強度不足となる場合があり、50nmを超えると、光触媒粒子の保持性能低下となる場合がある。さらに、コロイダルシリカは、コロイド粒子の分散状態を安定化させるために、通常、アルカリ性になっていて、 Na_2O 等のアルカリ成分がコロイダルシリカ中、0.2重量%以下の範囲で含まれている。

このようなコロイダルシリカのうち、特に乾燥時に連鎖状結合体を形成し、通気性の大きな形状となるものが好ましく、具体例としては、日産化学工業（株）製のスノーテックスPSシリーズが挙げられる。

【0010】

本発明の光触媒顆粒体は、光触媒粒子とコロイダルシリカを含む混合物を成形および乾燥してなる光触媒顆粒体であって、前記光触媒顆粒体中の光触媒粒子含有率は、10重量%以上である。光触媒顆粒体中の光触媒粒子の含有率が10重量%未満では、光触媒活性が不十分となる。

また、光触媒粒子とコロイダルシリカを含む混合物中には、充填剤が添加されてもよい。充填剤が添加されることによって、光触媒顆粒体の成形性、機械強度、耐久性等が向上するとともに、有機物の吸着性も向上する。また、充填剤の添加により、光触媒顆粒体の体積、密度等を適宜調節することもできる。

【0011】

充填剤としては特に制限はないが、無機系の充填剤が好ましく、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸ナトリウム、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、石灰、粘度鉱物、アルミニウム塩、セラミックス、活

性炭、ゼオライト、無機ウィスカー、無機繊維から選ばれる1種以上からなることが好ましい。充填剤の大きさは、その形状が粉末の場合は $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度の平均粒径であり、ウィスカーの場合は、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度の長さであり、無機繊維の場合は、 $0.1 \sim 5 \text{mm}$ 程度の長さであることが好ましい。

また、光触媒顆粒体中の充填剤含有率は、60重量%未満である。60重量%以上では、光触媒粒子の活性が阻害され、光触媒活性が不十分となり、実用には適さない。

【0012】

光触媒顆粒体の大きさは、扱いやすく、用途に応じた大きさであれば特に制限はないが、最大長さが $1 \sim 10 \text{mm}$ で、最小長さが $0.1 \sim 10 \text{mm}$ であると、製造しやすく、生産性にも優れるため好ましい。

【0013】

このような光触媒顆粒体は次のようにして製造できる。

まず、光触媒粒子とコロイダルシリカをよく混練して混合物を得る。この場合、必要に応じて充填剤を添加してもよい。ついで、得られた混合物を、造粒機、ペレタイザー、押出成形機、射出成形機等の成形機に充填して成形し、得られた成形体を乾燥して硬化する。

成形体の形状には制限はなく、例えば、円柱状、角柱状、球状等、用途に応じて適宜選択できる。また、成形体の乾燥条件は、光触媒粒子が二酸化チタンの場合には、その結晶型がアナタース型の場合に特に光触媒活性が高いため、乾燥温度を 600°C 以下として、アナタース型の結晶型を維持することが特に好ましい。光触媒粒子が二酸化チタン以外の場合には、乾燥条件には特に制限はないが、通常、 $5 \sim 200^\circ\text{C}$ 程度で、 $2 \sim 4$ 時間乾燥させる。

得られた光触媒顆粒体の表面には、さらにエンボス、レリーフ等の凹凸形状を付与し、光触媒顆粒体の表面積を大きくし、より有機物の分解効率を向上させてもよい。このような凹凸形状は、光触媒顆粒体の表面に機械加工、サンドブラスト処理等を施すことによって形成できる。

【0014】

このようにして得られた光触媒顆粒体にあつては、バインダーとして3次元長

鎖状網目構造を形成するコロイダルシリカが使用されているため、光触媒粒子の高い表面積を維持でき、外気との接触が阻害されず、高い光触媒活性を保つことができる。よって、取り扱いが容易で、固形物上に固定することができ、かつ、光触媒活性にも優れた光触媒顆粒体となり、多種多様な用途に使用できる。

また、光触媒顆粒体に充填剤が添加されることによって、光触媒顆粒体の成形性、機械的強度、耐久性、有機物の吸着性がより向上するとともに、光触媒顆粒体の体積、密度等を適宜調節することもでき、用途の多様化がさらに促進される。

【0015】

【実施例】

以下、本発明を実施例をあげて詳しく説明する。

【実施例1】

平均粒径が約5～300nmで粒度分布が約3～500nmである二酸化チタンアナタース型光触媒微粉末50部と、アモルファスシリカ含有率が20重量%で、アルカリ成分含有率が0.2重量%未満のコロイダルシリカ（日産化学製PS-M）50部を配合し、得られた混合物をよく混練した後ペレタイザーに充填し、ついで、ダイス孔から押出成形し、長さ5mmに切断した。この際、ダイス孔の形状は、直径3mmの円形であった。

こうして得られた光触媒顆粒体の前駆体を、室温（25～30℃）で48時間放置し、自然乾燥させて硬化させ、光触媒粒子含有率が70重量%である光触媒顆粒体を得た。この顆粒体は直径2.5～2.8mmの円形の底面を有し、高さが4.2～4.7mmである円柱形であり、十分な機械的強度を有し、実用に適していた。

【0016】

【実施例2】

平均粒径が約5～300nmで粒度分布が約3～500nmである二酸化チタンアナタース型光触媒微粉末30部と、ガラス短繊維の繊維長が30～100μmであるガラス繊維30部、アモルファスシリカ含有率が20重量%で、アルカリ成分含有率が0.2重量%未満のコロイダルシリカ（日産化学製PS-M）4

0部を配合し、得られた混合物をよく混練した後ペレタイザーに充填し、ついで、ダイス孔から押出成形し、長さ5 mmに切断した。この際、ダイス孔の形状は、直径3 mmの円形であった。こうして得られた光触媒顆粒体の前駆体を、室温(25~30℃)で48時間放置し、自然乾燥させて硬化させ、光触媒粒子含有率が35重量%である光触媒顆粒体を得た。この顆粒体は直径2.8~3.0 mmの円形の底面を有し、高さが4.7~5.0 mmである円柱形であった。また、この光触媒顆粒体の機械的強度は実施例1で得られた光触媒顆粒体の2倍程度であり、十分な機械的強度を有し、実用に適していた。

【0017】

[比較例1]

二酸化チタンアナタース型光触媒微粉末を5部とし、ガラス短繊維を30部とし、コロイダルシリカ(日産化学製PS-M)を40部とした以外は実施例2と同様にして、光触媒粒子含有率が9重量%である光触媒顆粒体を得た。

【0018】

[比較例2]

二酸化チタンアナタース型光触媒微粉末を30部使用し、コロイダルシリカのかわりに水ガラス(和光純薬製、ケイ酸カリウム)を70部使用した以外は実施例1と同様にして、光触媒粒子含有率が30重量%である光触媒顆粒体を得た。

【0019】

[試験例]

実施例1~2および比較例1~2で得られた光触媒顆粒体と、二酸化チタンアナタース型光触媒微粉末単体をそれぞれ光触媒として使用して、テトラクロロエチレンの分解を行った。

実施例1~2および比較例1~2で得られた光触媒顆粒体と、二酸化チタンアナタース型光触媒微粉末単体を使用した場合の、分解時間(分)と、テトラクロロエチレンの分解生成した炭酸ガス濃度(ppm)との関係を図1に示す。

なお、テトラクロロエチレンの分解は以下のような条件で行った。

内容積10 Lのガラスデシケータ内に、各光触媒顆粒体を直径12 cm²のガラス製シャーレに全面敷き詰めるようにして設置して、密封した(照射面積一定

）。その中へ、シリンジでテトラクロロエチレン 50 μ l を注入した後、外部より 400 W のブラックライトを照射し、15 分毎に内部ガスを採取し、テトラクロロエチレンと炭酸ガス濃度を計測した。なお、注入したテトラクロロエチレンは自然蒸発しガス化して、気体運動することで光触媒顆粒体と接触する。

【0020】

図 1 から、実施例 1 および 2 で得られた光触媒顆粒体の分解時間 45 分における分解能は、二酸化チタンアナタース型光触媒微粉末単体を使用した場合の分解能と同程度および 70 % 程度であり、光触媒活性を高く維持していて、実用に十分であった。

一方、比較例 1 で得られた光触媒顆粒体は、光触媒粒子の含有率が 10 重量%未満であり、分解能が二酸化チタンアナタース型光触媒微粉末単体を使用した場合の 1/3 以下であった。また、比較例 2 で得られた光触媒顆粒体は、バインダーとして水ガラスを使用しているため、分解能が不十分であった。

【0021】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の光触媒顆粒体は、光触媒粒子とコロイダルシリカを含む混合物を成形および乾燥してなる光触媒顆粒体であって、前記光触媒顆粒体中の光触媒粒子含有率が、10 重量%以上であるので、光触媒粒子と外気との接触が阻害されず、光触媒粒子が有機物や酸素、紫外線と十分に接触できる。そのため、取り扱いが容易で、固形物上に固定することができ、かつ、光触媒活性が高い光触媒顆粒体となり、多種多様な用途に使用できる。

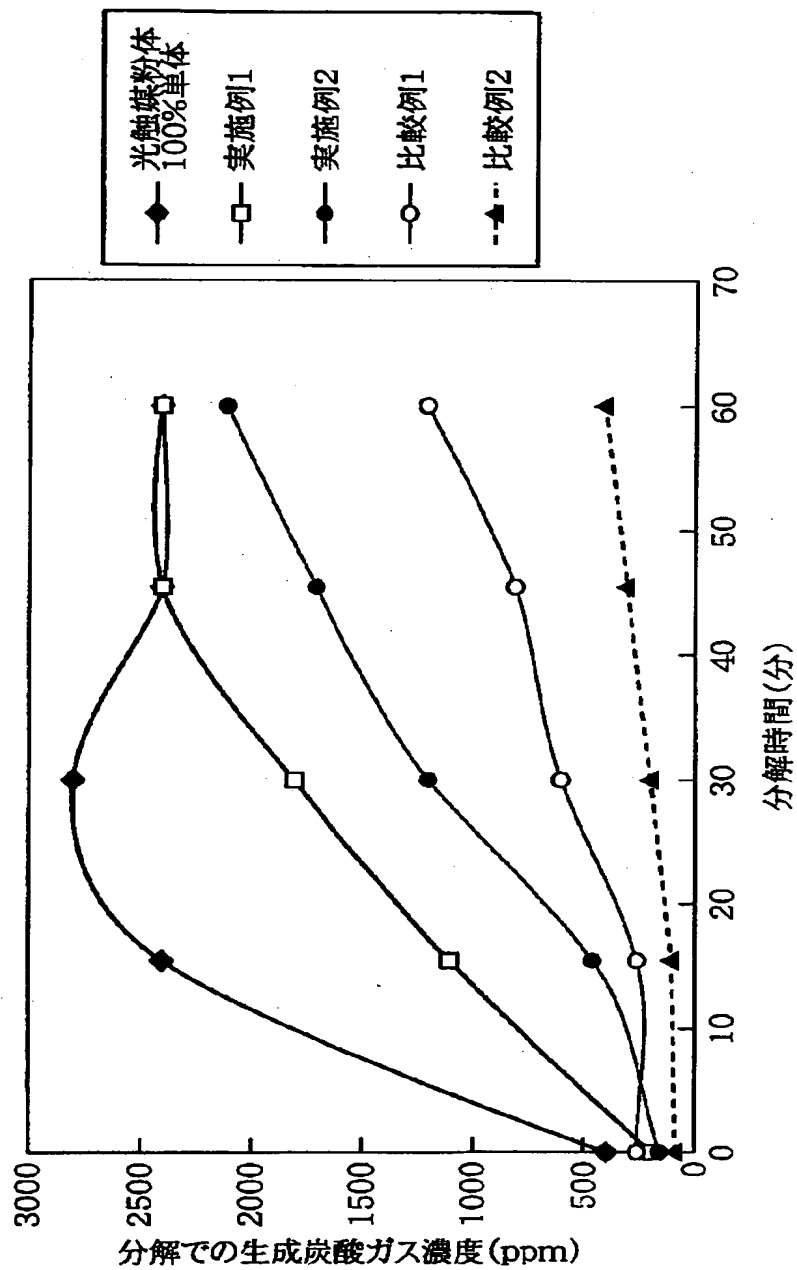
また、光触媒顆粒体に充填剤が添加されることによって、光触媒顆粒体の成形性、機械強度、耐久性、有機物の吸着性が向上し、光触媒顆粒体の体積、密度等を適宜調節することもでき、さらに用途の多様化が促進される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例で得られた光触媒顆粒体の性能を示すグラフである。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い光活性を有し、光効率、分解効率、耐久性に優れ、かつ、固形物上に固定することができる光触媒顆粒体を提供する。

【解決手段】 光触媒粒子とコロイダルシリカを含む混合物を成形および乾燥してなり、前記光触媒顆粒体中の光触媒粒子含有率が、10重量%以上の光触媒顆粒体である。混合物中には、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸ナトリウム、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、石灰、粘度増物、アルミニウム塩、セラミックス、活性炭、ゼオライト、無機ウイスキー、無機繊維等からなる充填剤が含まれていてもよい。成形は、造粒機、ペレタイザー、押出成形機、射出成形機等の成形機で行う。光触媒粒子と外気との接触が阻害されず、光触媒粒子が有機物や酸素、紫外線と十分に接触できるため、取り扱いが容易で、固形物上に固定することができ、かつ、光触媒活性が高い。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004075]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 静岡県浜松市中沢町10番1号

氏 名 ヤマハ株式会社